

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-250043
 (43)Date of publication of application : 14.09.2000

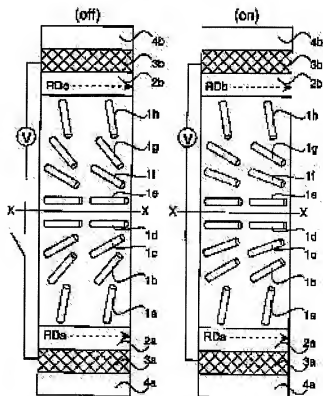
(51)Int.Cl. G02F 1/13363
 G02B 5/30
 G02F 1/13
 G02F 1/1337

(21)Application number : 11-055736 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD
 (22)Date of filing : 03.03.1999 (72)Inventor : MORI HIROYUKI

(54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the display contrast, to widen the viewing angle and to obtain fast display by continuously varying the tilt angle to the major axes of rodlike liquid crystal molecules in such a manner it reaches a max. near two alignment films. SOLUTION: As for rodlike liquid crystal molecules 1a to 1h used for a liquid crystal layer 1, rodlike nematic liquid crystal molecules having negative dielectric anisotropy are used. The alignment films 2a, 2b have a function to align the rodlike liquid crystal molecules 1a to 1h. The rubbing direction of the alignment films 2a, 2b is substantially parallel to each other. The rodlike liquid crystal molecules 1a, 1h near the substrates 4a, 4b are aligned so that the tilt angle of the major axis direction becomes max. (almost perpendicular to the layer). The rodlike liquid crystal molecules 1d, 1e



in the middle portion between the two alignment films 2a, 2b (near the line X-X) are aligned so that the tilt angle of the major axis direction becomes min. (almost horizontal). The directions of two polarizers 17, 18 are substantially perpendicular to each other, and the direction of each polarizing axis makes substantially 45° angle from the rubbing direction of the alignment films 2a, 2b.

(51) Int. CL⁷ 識別記号
 G 0 2 F 1/13363
 G 0 2 B 5/30
 G 0 2 F 1/13 5 0 0
 1/1337

F I テーマコード (参考)
 G 0 2 F 1/1335 6 1 0 2 H 0 4 9
 G 0 2 B 5/30 2 H 0 9 0
 G 0 2 F 1/13 5 0 0 2 H 0 9 1
 1/1337

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平11-55736
 (22) 出願日 平成11年3月3日 (1999.3.3)

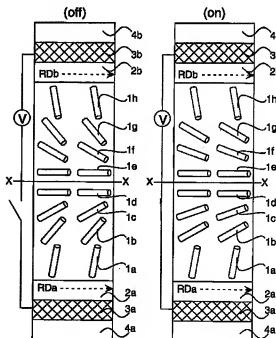
(71) 出願人 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼210番地
 (72) 発明者 森 裕行
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
 フイルム株式会社内
 (74) 代理人 100074675
 弁理士 柳川 泰男
 Fターム (参考) 2H049 BA02 BA42 BB03 BC22
 2H090 HA11 HB07Y HC03 HC05
 KA04 LA06 LA09 MA01 MB02
 2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z
 FB02 FD06 FD09 GA06 HA06
 LA17 LA19 LA30

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 棒状液晶性分子が二枚の配向膜の中間を対称面として対称に配向しており、棒状液晶性分子の長軸方向の傾斜角が二枚の配向膜近傍で最大（ほぼ垂直配向）かつ二枚の配向膜の中間で最小（ほぼ水平配向）となるように連続的に変化している液晶セルを用いた液晶表示装置を具体的に実現する。

【解決手段】 負の誘電率異方性を有する棒状ネマチック液晶性分子を用い、二枚の配向膜のラビング方向を実質的に平行にして、二枚の偏光素子の偏光軸の向きが実質的に直交させ、そして、それぞれの偏光軸の向きと配向膜のラビング方向との角度を実質的に45°にする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下偏光素子、下基板、下透明電極、下配向膜、上配向膜、上透明電極、上基板、上偏光素子の順に配置され、二枚の配向膜の間に棒状ネマチック液晶性分子が封入されている液晶表示装置であって、棒状ネマチック液晶性分子が負の誘電率異方性を有し、二枚の配向膜のラビング方向が実質的に平行であり、棒状ネマチック液晶性分子が二枚の配向膜の中間を対称面として対称に配向しており、棒状ネマチック液晶性分子の長軸方向の傾斜角が二枚の配向膜近傍で最大かつ二枚の配向膜の中間で最小となるように連続的に変化しており、二枚の偏光素子の偏光軸の向きが実質的に直交しており、そして、それぞれの偏光軸の向きと配向膜のラビング方向との角度が実質的に 45° であることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 2】 下偏光素子と下基板との間または上基板と上偏光素子との間に、負の複屈折性を有する光学的異方性素子が配置されている請求項 1 に記載の液晶表示装置。

【請求項 3】 光学的異方性素子が、ディスコティック液晶性分子から形成された層である請求項 2 に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、下偏光素子、下基板、下透明電極、下配向膜、上配向膜、上透明電極、上基板、上偏光素子の順に配置され、二枚の配向膜の間に棒状ネマチック液晶性分子が封入されている透過型液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光素子からなる。液晶セルは、棒状液晶性分子およびそれを封入するための二枚の基板からなる。基板には、棒状液晶性分子に電圧を加えるための透明電極と棒状液晶性分子を配向させるための配向膜とが設けられている。液晶セルについて、棒状液晶性分子の配向状態が異なる様々な表示モードが提案されている。透過型液晶表示装置としては、TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Super Twisted Nematic) あるいは VA (Vertically Aligned) モードが既に提案されている。

【0003】 米国特許 4583382 号明細書には、上記の OCB モードの液晶セルを用いた透過型液晶表示装置が開示されている。OCB モードの液晶セルでは、棒状液晶性分子が二枚の配向膜の中間を対称面として対称に配向しており、棒状液晶性分子の長軸方向の傾斜角が二枚の配向膜近傍で最小（ほぼ水平配向）かつ二枚の配向膜の中間で最大（ほぼ垂直配向）となるように連続

的に変化している。このように棒状液晶性分子が対称的に配向しているため、OCB モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有している。そのため、OCB モードの液晶セルを用いた透過型液晶表示装置は、視野角が広いとの特徴がある。

【0004】 米国特許 5410422 号明細書には、OCB モードのような対称型液晶セルを用いた透過型液晶表示装置の改良発明が開示されている。米国特許 5410422 号明細書の図 12 には、公知の OCB モードの液晶セル（図 12C）以外の対称型液晶セルとして、棒状液晶性分子が二枚の配向膜の中間を対称面として対称に配向しており、棒状液晶性分子の長軸方向の傾斜角が二枚の配向膜近傍で最大（ほぼ垂直配向）かつ二枚の配向膜の中間で最小（ほぼ水平配向）となるように連続的に変化している液晶セルが図示（図 12B）されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 米国特許 5410422 号明細書の図 12B に、棒状液晶性分子が二枚の配向膜の中間を対称面として対称に配向しており、棒状液晶性分子の長軸方向の傾斜角が二枚の配向膜近傍で最大（ほぼ垂直配向）かつ二枚の配向膜の中間で最小（ほぼ水平配向）となるように連続的に変化している液晶セルが図示されているが、棒状液晶性分子をどのようにして配向させるか、また、液晶表示装置を具体的にどのように構成するかについては、米国特許 5410422 号明細書には全く記載されていない。

【0006】 本発明の目的は、表示コントラストが高く、視野角が広く、高速表示が可能な液晶表示装置を提供することである。また、本発明の目的は、棒状液晶性分子が二枚の配向膜の中間を対称面として対称に配向しており、棒状液晶性分子の長軸方向の傾斜角が二枚の配向膜近傍で最大（ほぼ垂直配向）かつ二枚の配向膜の中間で最小（ほぼ水平配向）となるように連続的に変化している液晶セルを用いた液晶表示装置を具体的に実現することでもある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、下記（1）～（3）の液晶表示装置により達成された。

（1）下偏光素子、下基板、下透明電極、下配向膜、上配向膜、上透明電極、上基板、上偏光素子の順に配置され、二枚の配向膜の間に棒状ネマチック液晶性分子が封入されている液晶表示装置であって、棒状ネマチック液晶性分子が負の誘電率異方性を有し、二枚の配向膜のラビング方向が実質的に平行であり、棒状ネマチック液晶性分子が二枚の配向膜の中間を対称面として対称に配向しており、棒状ネマチック液晶性分子の長軸方向の傾斜角が二枚の配向膜近傍で最大かつ二枚の配向膜の中間で最小となるように連続的に変化しており、二枚の偏光素子の偏光軸の向きが実質的に直交しており、そして、

それぞれの偏光軸の向きと配向膜のラビング方向との角度が実質的に45°であることを特徴とする液晶表示装置。

(2) 下偏光素子と下基板との間または上基板と上偏光素子との間に、負の複屈折性を有する光学的異方性素子が配置されている(1)に記載の液晶表示装置。

(3) 光学的異方性素子が、ディスコティック液晶性分子から形成された層である(2)に記載の液晶表示装置。

【0008】なお、上記(1)で定義する配向状態の液晶セル(下基板から上基板まで)について、特に名称は定義されていない。本明細書では、仮に、この配向状態の液晶セルをスプレイ(splay)配向セルと称する。また、本明細書において、「実質的に垂直」、「実質的に平行」あるいは「実質的に45°」とは、厳密な角度から±5°未満の範囲であることを意味する。この範囲は、±4°未満であることが好ましく、±3°未満であることがより好ましく、±2°未満であることがさらに好ましく、±1°未満であることが最も好ましい。

【0009】

【発明の効果】本発明者は、前記(1)で定義する具体的な構成により、棒状液晶性分子が二枚の配向膜の中間を対称面として対称に配向しており、棒状液晶性分子の長軸方向の傾斜角が二枚の配向膜近傍で最大(ほぼ垂直配向)かつ二枚の配向膜の中間で最小(ほぼ水平配向)となるように連続的に変化している液晶セルを用いた液晶表示装置を実現することに成功した。本発明者が、この液晶表示装置の性能を調べたところ、広い視野角を有している。広い視野角は、対称型液晶セルの自己光学補償機能により得られていると考えられる。また、この液晶表示装置を、従来から知られている対称型液晶セルであるOCBモードの液晶セルを用いた液晶表示装置と比較したところ、表示コントラストが高く、応答速度が速いことが判明した。以上の結果、本発明の液晶表示装置は、表示コントラストが高く、視野角が広く、そして、高速表示が可能との特徴を有する。本発明の液晶表示装置は広い視野角を有するとの特徴があるが、適切な光学的異方性素子を使用することで、さらに視野角を拡大できる。本発明者の研究により、この液晶表示装置に適した光学的異方性素子は、負の複屈折性を有する光学的異方性素子であり、具体的にはディスコティック液晶性分子から形成された層であることが判明した。本発明の液晶表示装置に、このような光学的異方性素子を用いることで、非常に広い視野角が達成できる。

【0010】

【発明の実施の形態】図1は、スプレイ配向液晶セル内の液晶性化合物の配向を模式的に示す断面図である。図1に示すように、スプレイ配向液晶セルは、下基板(4a)、下透明電極(3a)、下配向膜(2a)、液晶層(1)、上配向膜(2b)、上透明電極(3b)、そし

て上基板(4b)の順に配置された構造を有する。液晶層(1)に使用する棒状液晶性分子(1a~1h)として、負の誘電率異方性を有する棒状メタチック液晶性分子を使用する。配向膜(2a、2b)は、棒状液晶性分子(1a~1h)を配向させる機能を有する。RDaおよびRDbは、配向膜のラビング方向である。図1に示すように、二つの配向膜のラビング方向は実質的に平行である。透明電極(3a、3b)は、棒状液晶性分子(1a~1h)に電圧を印加する機能を有する。

【0011】スプレイ配向液晶セルへの印加電圧が低い時、図1のoffに示すように、液晶セルの下基板(4a)側の棒状液晶性分子(1a~1d)と上基板(4b)側の棒状液晶性分子(1e~1h)とは、二枚の配向膜の中間(X-X')を対称面として、実質的に逆の向きに(上下対称に)配向する。また、基板(4a、4b)近傍の棒状液晶性分子(1a、1h)は、長軸方向の傾斜角が最大(ほぼ垂直)となるように配向し、二枚の配向膜の中間(X-X'近傍)の棒状液晶性分子(1d、1e)は、長軸方向の傾斜角が最小(ほぼ水平)となるように配向する。それらの中間の棒状液晶性分子(1b、1c、1f、1g)は、長軸方向の傾斜角が連続的に変化している。図1のonに示すように、印加電圧が高いと、基板(4a、4b)近傍の棒状液晶性分子(1a、1h)は、ほぼ垂直に配向したままである。また、二枚の配向膜の中間(X-X'近傍)の棒状液晶性分子(1d、1e)も、ほぼ水平に配向したままである。電圧の増加により配向が変化するのは、それらの中間に位置する棒状液晶性分子(1b、1c、1f、1g)であり、これらはoffの状態よりも水平に配向する。しかし、液晶セルの下基板(4a)側の棒状液晶性分子(1a~1d)と上基板(4b)側の棒状液晶性分子(1e~1h)とは、二枚の配向膜の中間(X-X')を対称面として、実質的に逆の向きに(上下対称に)配向することは、offの状態と同様である。

【0012】図2は、スプレイ配向液晶セルを用いた液晶表示装置の模式図である。図2の(a)に示す液晶表示装置は、スプレイ配向液晶セル(10)、液晶セルの両側に設けられた一対の偏光素子(11a、11b)およびバックライト(BL)からなる。スプレイ配向液晶セル(10)は、図1に示した液晶セルに相当する。液晶セル(10)の上下のラビング方向(RDa、RDb)は、同一方向(平行)である。下偏光素子(11a)の偏光軸の向き(PAa)と液晶セル(10)の配向膜のラビング方向(RDa、RDb)との角度は、45°である。上偏光素子(11a)の偏光軸の向き(PAb)と液晶セル(10)の配向膜のラビング方向(RDa、RDb)との角度も、45°である。そして、下偏光素子(11a)の偏光軸の向き(PAa)と上偏光素子(11a)の偏光軸の向き(PAb)とは、直交しており、クロスニコル配置になっている。図2の(b)

5

に示す液晶表示装置は、スプレイ配向液晶セル（10）、液晶セルの両側に設けられた一対の偏光素子（11a、11b）、液晶セルと偏光板との間に配置された一対の光学的異方性素子（12a、12b）およびバックライト（BL）からなる。光学的異方性素子（12a、12b）は、一方にのみ配置してもよい。スプレイ配向液晶セル（10）および偏光素子（11a、11b）の配置は、図2の（a）と同様である。光学的異方性素子が、ディスコティック液晶性分子から形成された層である場合、光学的異方性素子（12a、12b）に示した矢印（RDc、RDd）は、液晶性分子のラビング方向に相当する。

【0013】図3は、光学的異方性素子によるスプレイ配向液晶セルの光学補償を示す概念図である。負の複屈折性を有する光学的異方性素子を使用してスプレイ配向液晶セルを光学的に補償すれば、スプレイ配向液晶セルの視野角をさらに拡大できる。光学的異方性素子は、図3の（a）に示すディスコティック液晶性分子から形成された層であることが好ましい。図3の（a）では、スプレイ配向液晶セル（10）を、ディスコティック液晶性分子から形成された光学的異方性素子（12a、12b）により光学的に補償する。光学的異方性素子（12a、12b）のラビング方向（RDc、RDd）を、スプレイ配向液晶セル（10）のラビング方向（RDa、RDb）と逆平行の関係に設定したことにより、液晶セル（10）の棒状液晶性分子と光学的異方性素子（12a、12b）のディスコティック液晶性分子とが対応（a～f）して、光学的に補償する。

【0014】図3の（b）に示すように、光学的異方性素子として、光学的異方性を有するポリマーフィルム上にディスコティック液晶性分子から形成された層を設けた光学補償シートを用いると、さらに有効に、スプレイ配向液晶セルを光学的に補償できる。図3の（b）では、スプレイ配向液晶セル（10）を、ディスコティック液晶性分子から形成された層（12a、12b）と光学的異方性を有するポリマーフィルム（13a、13b）とが協調して、光学的に補償する。液晶セル（10）の棒状液晶性分子と光学的異方性素子（12a、12b）のディスコティック液晶性分子との対応関係（a～f）は、図3の（a）と同様である。スプレイ配向液晶セル（10）中央部の実質的に水平に配向している棒状液晶性分子に対しては、さらにポリマーフィルム（13a、13b）の光学的異方性が対応（g、h）するように設計されている。なお、ポリマーフィルム（13a、13b）に記入した楕円は、ポリマーフィルムの光学的異方性によって生じる屈折率楕円である。

【0015】【スプレイ配向液晶セル】スプレイ配向液晶セルに使用する基板と透明電極は、他の公知の配向モードの液晶セルと同様である。市販品（例えば、ITO透明電極が設けられたガラス基板）を利用してもよい。

6

配向膜としては、配向膜近傍の棒状液晶性分子を実質的に垂直に配向させる機能を有する垂直配向膜を使用する。棒状液晶性分子の垂直配向膜には、溶液塗布型（液晶溶解注入型を含む）、プラズマ重合型あるいはスパッタリング型の配向膜がある。溶液塗布型の垂直配向剤の例には、レシチン、ステアリン酸、オクタデシルモノ酸、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルアミンハイドロクロライド、一塩基性カルボン酸クロム錯体（例、ミスチンクロム錯体、パーフルオロノナンクロム錯体）および有機シラン（例、N、N-ジメチル-N-オクタデシル-3-アミノプロピルトリメトキシシリクロライド）が含まれる。プラズマ重合型の垂直配向剤の例には、ヘキサメチルジシロキサン、パーフルオロジメチルシクロヘキサゲンおよびトラフルオロエチレンが含まれる。スパッタリング型の垂直配向剤の例には、ポリトラフルオロエチレンが含まれる。形成した垂直配向膜に対して、図1に示したようにラビング処理を実施する。スプレイ配向液晶セルでは、傾斜角が最大となる配向膜近傍においても、棒状液晶性分子を完全に垂直（90°）に配向させて、一定方向にプレチルトさせる。棒状液晶性分子のプレチルト方向は、ラビング処理の方向と一致する。ラビング処理は、公知の配向膜の処理と同様に実施できる。

【0016】透明電極および垂直配向膜を設けた基板二枚を、ラビング方向が平行になるように、スペーサーを介して貼り合わせる。スペーサーにより生じた間隙に、棒状液晶性分子を注入して、スプレイ配向液晶セルを製作する。棒状液晶性分子としては、負の誘電率異方性を有するネマチック液晶性分子を使用する。棒状液晶性分子の例には、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサゲン類、シアノ置換フェニルビリミジン類、アルコキシ置換フェニルビリミジン類、フェニルジオキサゲン類、トランおよびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が含まれる。棒状液晶性分子は、2以上の環、環を結合を連結基およびそれらの置換基からなる。誘電率異方性については、連結基および置換基の影響が大きいたことが知られている。負の誘電率異方性を有するネマチック液晶性分子としては、アルキルシクロヘキシルカルボニトリル系化合物が代表的であり、市販品（例えば、メルク社製のMJ95785、MX941296、MJ941296）も利用できる。スプレイ配向液晶セルのonとoffにおけるレターゲーションの差は、光の波長のほぼ半分になることが好ましい。スプレイ配向液晶セルは、onにおいて黒表示となるノーマリーホワイトモードおよびoffにおいて黒表示となるノーマリーブラックモードのいずれでも用いることができる。

【0017】【偏光素子】偏光素子は、一般に偏光膜と

その両側に配置された保護膜からなる。ただし、光学的異性素子（後述）を用いる場合、光学的異性素子のポリマーフィルムを、液晶セル側の保護膜として機能させることができる。光学的異性素子のポリマーフィルムとは別に設けられる透明保護膜としては、後述する光学的等方性ポリマーフィルム、特にトリアセチルセルロースフィルムを用いることが好ましい。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーレン系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光膜の偏光軸は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。二枚の偏光素子の偏光軸の向きは、実質的に直交させる。そして、それぞれの偏光軸の向きと液晶セルの配向膜のラビング方向との角度は、実質的に45°になるように調節する。

【0018】[光学的異性素子] スプレィ配向液晶セルは広い視野角を有するとの特徴があるが、適切な光学的異性素子を使用することで、さらに視野角を拡大できる。光学的異性素子は、液晶セルと一方または両方の偏光素子との間に一枚または二枚配置する。光学的異性素子の光学的性質としては、負の複屈折性を有することが好ましい。また、フィルム法線方向に対する光軸の傾斜角は、液晶セル側で最小となり偏光素子側で最大となるように、変化していることが好ましい。傾斜角の変化は不連続であってもよい。さらに、光軸の傾斜角は、40°乃至80°であることが好ましい。さらには、光軸の液晶セルへの正射影の平均方向と、液晶セルのラビング方向とは、実質的に平行(0°)または実質的に逆平行(180°)であることが好ましい。光学的異性素子は、(1)光学的異性ポリマーフィルム、

(2)光学的等方性ポリマーフィルムと液晶性分子から形成された光学的異性層との積層体、および(3)光学的異性ポリマーフィルムと液晶性分子から形成された光学的異性層との積層体に分類できる。(1)と

(3)の光学的異性ポリマーフィルムは、光学的異性ポリマーフィルムと光学的等方性ポリマーフィルムとの積層体からなっている。(2)と(3)の積層体では、ポリマーフィルムが偏光膜側(外側)、光学的異性層が液晶セル側(内側)に配置される。以下、光学的等方性ポリマーフィルム、光学的異性ポリマーフィルム、そして液晶性分子から形成された光学的異性層の順に説明する。

【0019】[光学的等方性ポリマーフィルム] 光学的等方性ポリマーフィルムは、光透過率が80%以上であることが好ましい。光学的等方性とは、具体的には、面内レタードーション(Re)が10nm以下であることが好ましく、5nm以下であることがさらに好ましい。また、厚み方向のレタードーション(Rth)は、40nm以下であることが好ましく、20nm以下であることがさらに好ましい。面内レタードーション(Re)と厚

み方向のレタードーション(Rth)は、それぞれ下記で定義される。

$$Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$Rth = \left[\frac{(n_x + n_y)}{2} - n_z \right] \times d$$

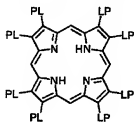
式中、 n_x および n_y は、ポリマーフィルムの面内屈折率であり、 n_z はポリマーフィルムの厚み方向の屈折率であり、そして d はポリマーフィルムの厚さである。光学的等方性ポリマーとしては、セルロースエステルがセルロースエステルが好ましく、アセチルセルロースがさらに好ましく、トリアセチルセルロースが最も好ましい。ポリマーフィルムは、ソルベントキャスト法により形成することが好ましい。光学的等方性ポリマーフィルムの厚さは、20乃至500μmであることが好ましく、5乃至200μmであることがさらに好ましい。光学的等方性ポリマーフィルムとそこに設けられる層(接着層、配向膜あるいは光学的異性層)との接着を改善するため、ポリマーフィルムに表面処理(例、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線(UV)処理、火炎処理)を実施してもよい。ポリマーフィルムの上に、接着層(下塗り層)を設けてもよい。

【0020】[光学的異性ポリマーフィルム] 光学的異性ポリマーフィルムは、光透過率が80%以上であることが好ましい。異方性とは、具体的には、面内レタードーション(Re)が20nm以上であることが好ましく、40nm以上であることがさらに好ましい。また、厚み方向のレタードーション(Rth)は、60nm以上であることが好ましく、80nm以下であることがさらに好ましい。前記(3)のように液晶性分子から形成された光学的異性層と組み合わせて使用する光学的異性ポリマーフィルムとしては、従来は、ポリカーボネート、ポリスルホンやポリエーテルスルホンのような主鎖側に芳香族環を有するポリマーからなる光学的な正の一軸性を実質的に有するフィルムが用いられていた。しかし、本発明者がスプレィ配向セルを研究したところ、光学的な負の一軸性を実質的に有するフィルムが、スプレィ配向セルの光学補償に適していることが判明した。光学的な負の一軸性を実質的に有するフィルムは、ポリスチレンのような側鎖側に芳香族環を有するポリマーから形成できる。「光学的な負の一軸性を実質的に有する」ポリマーフィルムには、二軸性を示しても、一方の光学軸が他方の光学軸よりも強く、実質的に一軸性となすことができるポリマーフィルムが含まれる。光学軸は、ポリマーフィルムの平面に対して実質的に平行であることが好ましい。言い換えると、図3(b)に示した屈折率楕円を示すポリマーフィルムを用いることが特に好ましい。

【0021】光学的異性ポリマーフィルムは、スチレン系ポリマーから形成することが好ましい。スチレン系ポリマーには、スチレンと他のビニル系モノマー(例、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタ

クリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド)とのコポリマーやスチレン誘導体(スチレンのベンゼン環が置換されたモノマー)のポリマーが含まれる。ポリマーフィルムは、延伸することにより光学的異方性が得られる。延伸方向と光学軸の方向は実質的に平行である。ポリマーフィルムは光学的一軸性を有することが好ましいため、一軸延伸が好ましい。光学軸の方向は、液晶セルのラビング方向と実質的に平行であることが好ましい。光学的異方性ポリマーフィルムの厚さは、20乃至500 μm であることが好ましく、50乃至200 μm であることがさらに好ましい。光学的異方性ポリマーフィルムとその上に設けられる層(接着層、配向膜あるいは光学的異方性層)との接着を改善するため、ポリマーフィルムに表面処理(例、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線(UV)処理、火炎処理)を実施してもよい。ポリマーフィルムの上に、接着層(下塗り層)を設けてもよい。

【0022】液晶性分子から形成された光学的異方性層液晶性分子としては、棒状液晶性分子またはディスコティック液晶性分子が好ましく、ディスコティック液晶性分子が特に好ましい。棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。以上のような低分子液晶性分子だけではなく、高分子液晶性分子も用いることができる。高分子液晶性分子は、以上のような低分子液晶性分子に相当する側鎖を有するポリマーである。高分子液晶性分子を用いた光学補償シートについては、特*



【0026】

* 開平5-53016号公報に記載がある。

【0023】ディスコティック液晶性分子は、配向状態のまま層内で固定することが好ましい。ディスコティック液晶性分子は、重合反応により固定することがさらに好ましい。ディスコティック液晶性分子は、様々な文献(C. Destradre et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 171, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5巻、第10章第2節(1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Commun., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994))に記載されている。ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284号公報に記載がある。ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、ディスコティック液晶性分子は、下記式(1)で表わされる化合物であることが好ましい。

【0024】(1)

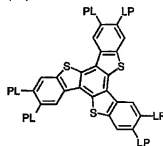
D (—L—P)。

式中、Dは円盤状コアであり; Lは二価の連結基であり; Pは重合性基であり; そして、nは4乃至12の整数である。式(1)の円盤状コア(D)の例を以下に示す。以下の各例において、LP(またはPL)は、二価の連結基(L)と重合性基(P)との組み合わせを意味する。

【0025】

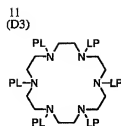
【化1】

(D2)

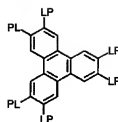


【化2】

(7)

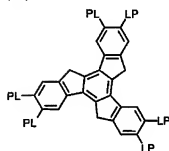


(D4)



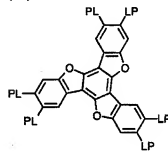
【0027】

(D5)



10 【化3】

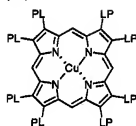
(D6)



【0028】

【化4】

(D7)



※ 【0029】

【化5】

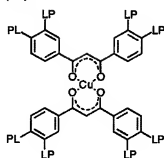
(D8)



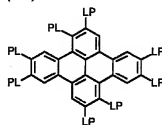
30

※

(D9)



(D10)

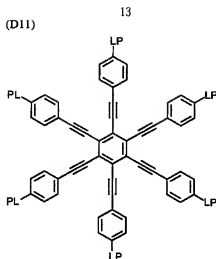


【0030】

【化6】

(8)

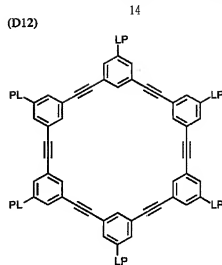
(D11)



*

(D12)

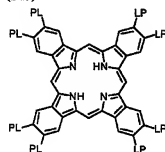
10



【0031】

【化7】

(D13)

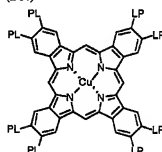


*

【0032】

【化8】

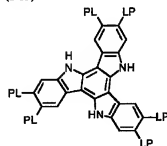
(D14)



【0033】

【化9】

(D15)



【0034】式(1)において、二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-CO-、-NH-、-O-、-S-およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれた二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-CO-、-NH-、-O-および-S-からなる群より選ばれた二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることがさらに好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-CO-および-O-からなる群

より選ばれた二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至10であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基(例、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ、アルコキシ基、アシルオキシ基)を有していてもよい。二価の連結基(L)の例を以下に示す。左側が円盤状コア(D)に結合し、右側が重合性基(P)に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基を意味し、ARはアリーレン基を意味する。

【0035】L1:-AL-CO-O-AL-
L2:-AL-CO-O-AL-O-
L3:-AL-CO-O-AL-O-AL-
L4:-AL-CO-O-AL-O-CO-
L5:-CO-AR-O-AL-
L6:-CO-AR-O-AL-O-
L7:-CO-AR-O-AL-O-CO-
L8:-CO-NH-AL-
L9:-NH-AL-O-
L10:-NH-AL-O-CO-

16

* L-O-CO-
L21: -S-AL-
L22: -S-AL-O-
L23: -S-AL-O-CO-
L24: -S-AL-S-AL-
L25: -S-AR-AL-

【0037】式(I)の重合性基(P)は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基(P)の例を以下に示す。

【化 10】

【化 10】

$$\begin{array}{cc} \text{—O—A L=O—A L=O—A L=O—A L=O—A L=O—} & \text{(P1)} \\ \text{—CH=CH}_2 & \text{(P2)} \end{array}$$

(P3)

$\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$

(P4)

 $-\text{NH}_2$

※ ※ 【化1 1】

(P5)

 $-\text{SO}_3\text{H}$

(P6)

$$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$$

(P7)

$$\begin{array}{c} \text{---C=CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

★ ★【化12】

(P8)

$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

(P9)

$$-N=C=S$$

(P10)
—SH

☆☆【化13】

(P11)
—CHO

(P12)

—OH

(P13)
—CO₂H

◆ ◆ 【化1 4】

(P14)

—N=C=O

(P15)
 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$

(P16)
 $-\text{CH}=\text{CH}-n-\text{C}_3\text{H}_7$

* * 【化15】

(P17)

$$\begin{array}{c} \text{---CH=C---CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

(P18)



40

【0045】二種類以上のディスコティック液晶性分子を併用してもよい。例えば、以上述べたような重合性ディスコティック液晶性分子と非重合性ディスコティック

液晶性分子とを併用することができる。非重合性ディスコティック液晶性分子は、前述した重合性ディスコティック液晶性分子の重合性基 (P) を、水素原子またはアルキル基に変更した化合物であることが好ましい。すなわち、非重合性ディスコティック液晶性分子は、下記式 (II) で表わされる化合物であることが好ましい。

(II)

$$D(-L-R),$$

式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり；Rは水素原子またはアルキル基であり；そして、nは4乃至12の整数である。式(II)の円盤状コア(D)の例は、LP(またはPL)をLR(またはRL)に変更する以外は、前記の重合性ディスコティック

液晶分子の例と同様である。また、二価の連結基(L)の例も、前記の重合性ディスコティック液晶分子の例と同様である。Rのアルキル基は、炭素原子数が1乃至40であることが好ましく、1乃至30であることがさらに好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、分岐を有する鎖状アルキル基よりも直鎖状アルキル基の方が好ましい。Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至30の直鎖状アルキル基であることが特に好ましい。

【0046】 光学異性層は、液晶性分子、あるいは下記の重合性開始剤や任意の添加剤(例、可塑剤、モノマー、界面活性剤、セルロースエステル、1,3,5-トリアジン化合物、カイラル剤)を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成する。塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド(例、N、N-ジメチルホルムアミド)、スルホキシド(例、ジメチルスルホキシド)、ヘテロ環化合物(例、ピリジン)、炭化水素(例、ベンゼン、ヘキサン)、アルキルハイド(例、クロホルム、ジクロロメタン)、エステル(例、酢酸メチル、酢酸ブチル)、ケトン(例、アセトン、メチルエチルケトン)、エーテル(例、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン)が含まれる。アルキルハイドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。塗布液の塗布は、公知の方法(例、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法)により実施できる。

【0047】 液晶性分子の重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物(米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載)、アシロインエーテル(米国特許2448828号明細書記載)、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物(米国特許2722512号明細書記載)、多核キノン化合物(米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許3549367号明細書記載)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載)およびオキサゾール化合物(米国特許4212970号明細書記載)が含まれる。光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20重量%であることが好ましく、0.5乃至5重量%であることがさらに好ましい。ディスコティック液晶分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 乃至 $50\text{ J}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 100 乃至 $800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。光重合反応

を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。光学異性層の厚さは、0.1乃至 $20\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.5乃至 $15\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、1乃至 $10\text{ }\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

【0048】 光学異性層内での液晶性分子の配向状態は、具体的には、液晶性分子の種類、配向膜の種類および光学異性層内の添加剤(例、可塑剤、バインダー、界面活性剤)の使用によって制御できる。光学異性層内のディスコティック液晶性分子の配向状態としては、ディスコティック液晶性分子の円盤面とポリマーフィルムの平面との平均傾斜角が 5 乃至 85° であって、ディスコティック液晶性分子とポリマーフィルム表面との距離が大きくなると、ディスコティック液晶性分子の円盤面とポリマーフィルムの平面との傾斜角が大きくなるように配向(ハイブリッド配向)させることが普通であった。しかし、本発明者がスプレィ配向セルを研究したところ、ディスコティック液晶性分子の円盤面とポリマーフィルムの平面との平均傾斜角が 5 乃至 85° であって、ディスコティック液晶性分子とポリマーフィルム表面との距離が大きくなると、ディスコティック液晶性分子の円盤面とポリマーフィルムの平面との傾斜角が小さくなるように配向(逆ハイブリッド配向)させる方が、スプレィ配向セルの光学補償に適していることが判明した。

【0049】 上記の逆ハイブリッド配向を実現するためには、後述するディスコティック液晶性分子用の垂直配向膜を使用し、さらにセルロースエステルまたは含フッ素界面活性剤を光学異性層に添加することが好ましい。さらにまた、光学異性層の配向膜とは反対側の面に温風を当てながら、ディスコティック液晶性分子を配向させることが好ましい。温風の向きはポリマーフィルム平面と平行で、かつ配向膜のラビング方向とも平行であることが好ましい。セルロースエステルには、セルロースの低級脂肪酸エステルおよびエチルセルロースが含まれる。セルロースの低級脂肪酸エステルが好ましい。セルロースの低級脂肪酸エステルにおける「低級脂肪酸」とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2乃至5であることが好ましく、2乃至4であることがさらに好ましい。脂肪酸には置換基(例、ヒドロキシ)が結合していてもよい。二種類以上の脂肪酸がセルロースとエステルを形成していてもよい。セルロースの低級脂肪酸エステルの中には、セルロースアセート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースドデシルプロピオネート、セルロースアセートプロピオネートおよびセルロースアセートブチレートが含まれる。セルロースアセートブチレートが特に好ましい。セルロースアセートブチレートのブチリ化度は、30%以上であることが好ましく、30乃至80%であることがさらに好ましい。

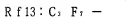
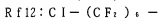
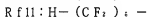
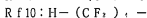
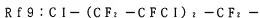
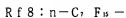
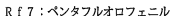
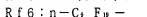
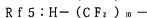
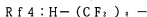
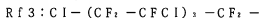
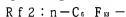
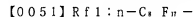
セルロースアセテートブチレートのアセチル化度は、30%以下であることが好ましく、1乃至30%であることがさらに好ましい。セルロースエステルは、ディスコティック液晶性分子の量の0.1乃至5重量%の量で使用するものが好ましい。

【0050】含フッ素界面活性剤は、フッ素原子を含む疎水性基、ノニオン性、アニオン性、カチオン性あるいは両性の親水性基および任意に設けられる連結基からなる。一つの疎水性基と一つの親水性基からなる含フッ素界面活性剤は、下記式 (III) で表わされる。

(III)



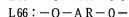
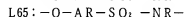
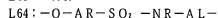
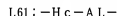
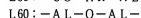
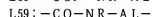
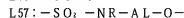
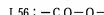
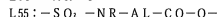
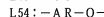
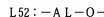
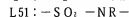
式中、Rfは、フッ素原子で置換された一価の炭化水素基であり、 L^1 は、単結合または二価の連結基であり、そして、Hyは親水性基である。式 (III) のRfは、疎水性基として機能する。炭化水素基は、アルキル基またはアリール基であることが好ましい。アルキル基の炭素原子数は3乃至30であることが好ましく、アリール基の炭素原子数は6乃至30であることが好ましい。炭化水素基に含まれる水素原子の一部または全部は、フッ素原子で置換されている。フッ素原子で、炭化水素基に含まれる水素原子の50%以上を置換することが好ましく、60%以上を置換することがより好ましく、70%以上を置換することがさらに好ましく、80%以上を置換することが最も好ましい。残りの水素原子は、さらに他のハロゲン原子 (例、塩素原子、臭素原子) で置換されていてもよい。Rfの例を以下に示す。



【0052】式 (III) において、二価の連結基は、アルキレン基、アリーレン基、二価のヘテロ環残基、 $-CO-$ 、 $-NR-$ (Rは炭素原子数が1乃至5のアルキル基または水素原子)、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれた二価の連結基であることが好ましい。式 (III) の L^1 の例を以下に示す。左側が疎水性基 (Rf) に結合し、右側が親水性基 (Hy) に結合する。ALはアルキレン基、ARはアリーレン基、Hcは二価のヘテロ環残基を意味する。なお、アルキレン基、アリーレン基および二価のヘテロ環残基

は、置換基 (例、アルキル基) を有していてもよい。

【0053】 L^0 : 単結合



【0054】式 (III) のHyは、ノニオン性親水性基、アニオン性親水性基、カチオン性親水性基あるいは両性親水性基のいずれかである。ノニオン性親水性基が特に好ましい。式 (III) のHyの例を以下に示す。

【0055】 $Hy1:- (CH_2CH_2O)_n-H$ (nは5乃至30の整数)

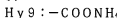
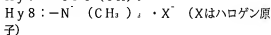
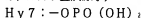
$Hy2:- (CH_2CH_2O)_n-R^1$ (nは5乃至30の整数、 R^1 は炭素原子数が1乃至6のアルキル基)

$Hy3:- (CH_2CHOHCH_2)_n-H$ (nは5乃至30の整数)

$Hy4:-COOM$ (Mは水素原子、アルカリ金属原子または解離状態)

$Hy5:-SO_3M$ (Mは水素原子、アルカリ金属原子または解離状態)

$Hy6:- (CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2CH_2-SO_3M$ (nは5乃至30の整数、Mは水素原子またはアルカリ金属原子)



【0056】ノニオン性親水性基 (Hy1、Hy2、Hy3) が好ましく、ポリエチレンオキシドからなる親水性基 (Hy1) が最も好ましい。式 (III) で表わされる含フッ素界面活性剤の具体例を、以上のRf、 L^1 およびHyの例を引用して示す。

【0057】 $FS-1: Rf1-L51$ (R=C, H) $-Hy1$ (n=6)

$FS-2: Rf1-L51$ (R=C, H) $-Hy1$ (n=11)

$FS-3: Rf1-L51$ (R=C, H) $-Hy1$ (n=16)

21

FS-4: R f 1-L51 (R=C₂ H₇) -Hy 1 (n=21)
 FS-5: R f 1-L51 (R=C₂ H₇) -Hy 1 (n=6)
 FS-6: R f 1-L51 (R=C₂ H₇) -Hy 1 (n=11)
 FS-7: R f 1-L51 (R=C₂ H₇) -Hy 1 (n=16)
 FS-8: R f 1-L51 (R=C₂ H₇) -Hy 1 (n=21)
 FS-9: R f 2-L51 (R=C₃ H₇) -Hy 1 (n=6)
 FS-10: R f 2-L51 (R=C₃ H₇) -Hy 1 (n=11)
 FS-11: R f 2-L51 (R=C₃ H₇) -Hy 1 (n=16)
 FS-12: R f 2-L51 (R=C₃ H₇) -Hy 1 (n=21)
 FS-13: R f 3-L52 (AL=CH₃) -Hy 1 (n=5)
 FS-14: R f 3-L52 (AL=CH₃) -Hy 1 (n=10)
 FS-15: R f 3-L52 (AL=CH₃) -Hy 1 (n=15)
 FS-16: R f 3-L52 (AL=CH₃) -Hy 1 (n=20)
 FS-17: R f 4-L53 (R=C₃ H₇) -Hy 1 (n=7)
 FS-18: R f 4-L53 (R=C₃ H₇) -Hy 1 (n=13)
 FS-19: R f 4-L53 (R=C₃ H₇) -Hy 1 (n=19)
 FS-20: R f 4-L53 (R=C₃ H₇) -Hy 1 (n=25)
 【0058】 FS-21: R f 5-L52 (AL=CH₃) -Hy 1 (n=11)
 FS-22: R f 5-L52 (AL=CH₃) -Hy 1 (n=15)
 FS-23: R f 5-L52 (AL=CH₃) -Hy 1 (n=20)
 FS-24: R f 5-L52 (AL=CH₃) -Hy 1 (n=30)
 FS-25: R f 6-L54 (AR=p-フェニレン) -Hy 1 (n=11)
 FS-26: R f 6-L54 (AR=p-フェニレン) -Hy 1 (n=17)
 FS-27: R f 6-L54 (AR=p-フェニレン) -Hy 1 (n=23)
 FS-28: R f 6-L54 (AR=p-フェニレン) -Hy 1 (n=29)

22

FS-29: R f 1-L55 (R=C₃ H₇, AL=C H₃) -Hy 1 (n=20)
 FS-30: R f 1-L55 (R=C₃ H₇, AL=C H₃) -Hy 1 (n=30)
 FS-31: R f 1-L55 (R=C₃ H₇, AL=C H₃) -Hy 1 (n=40)
 FS-32: R f 1-L56-Hy 1 (n=5)
 FS-33: R f 1-L56-Hy 1 (n=10)
 FS-34: R f 1-L56-Hy 1 (n=15)
 FS-35: R f 1-L56-Hy 1 (n=20)
 FS-36: R f 7-L56-Hy 1 (n=8)
 FS-37: R f 7-L56-Hy 1 (n=13)
 FS-38: R f 7-L56-Hy 1 (n=18)
 FS-39: R f 7-L56-Hy 1 (n=25)
 【0059】
 FS-40: R f 1-L0-Hy 1 (n=6)
 FS-41: R f 1-L0-Hy 1 (n=11)
 FS-42: R f 1-L0-Hy 1 (n=16)
 FS-43: R f 1-L0-Hy 1 (n=21)
 FS-44: R f 1-L51 (R=C₃ H₇) -Hy 2 (n=7, R¹=C₂ H₅)
 FS-45: R f 1-L51 (R=C₃ H₇) -Hy 2 (n=13, R¹=C₂ H₅)
 FS-46: R f 1-L51 (R=C₃ H₇) -Hy 2 (n=20, R¹=C₂ H₅)
 FS-47: R f 1-L51 (R=C₃ H₇) -Hy 2 (n=28, R¹=C₂ H₅)
 FS-48: R f 8-L52 (AL=CH₃) -Hy 1 (n=5)
 FS-49: R f 8-L52 (AL=CH₃) -Hy 1 (n=10)
 FS-50: R f 8-L52 (AL=CH₃) -Hy 1 (n=15)
 FS-51: R f 8-L52 (AL=CH₃) -Hy 1 (n=20)
 FS-52: R f 1-L57 (R=C₃ H₇, AL=CH₂C H₃) -Hy 3 (n=5)
 FS-53: R f 1-L57 (R=C₃ H₇, AL=CH₂C H₃) -Hy 3 (n=7)
 FS-54: R f 1-L57 (R=C₃ H₇, AL=CH₂C H₃) -Hy 3 (n=9)
 FS-55: R f 1-L57 (R=C₃ H₇, AL=CH₂C H₃) -Hy 3 (n=12)
 FS-56: R f 9-L0-Hy 4 (M=H)
 FS-57: R f 3-L0-Hy 4 (M=H)
 FS-58: R f 1-L58 (R=C₃ H₇, AL=C H₃) -Hy 4 (M=K)
 FS-59: R f 4-L59 (R=C₃ H₇, AL=C H₃) -Hy 4 (M=Na)
 【0060】

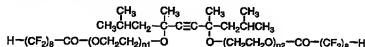
23

FS-60: R f 1-L O-H y 5 (M=K)
 FS-61: R f 10-L 60 (A L¹=CH₂, A L²=CH₂C
 H₅)-H y 5 (M=Na)
 FS-62: R f 11-L 60 (A L¹=CH₂, A L²=CH₂C
 H₅)-H y 5 (M=Na)
 FS-63: R f 5-L 60 (A L¹=CH₂, A L²=CH₂C
 H₅)-H y 5 (M=Na)
 FS-64: R f 1-L 58 (R=C₃H₇, A L=CH₂CH₂C
 H₅)-H y 5 (M=Na)
 FS-65: R f 1-L 51 (R=C₃H₇)-H y 6 (n=5, M=Na)
 FS-66: R f 1-L 51 (R=C₃H₇)-H y 6 (n=10, M=Na)
 FS-67: R f 1-L 51 (R=C₃H₇)-H y 6 (n=15, M=Na)
 FS-68: R f 1-L 51 (R=C₃H₇)-H y 6 (n=20, M=Na)
 FS-69: R f 1-L 58 (R=C₂H₅, A L=C₂H₅CH₂)-H y 7
 FS-70: R f 1-L 58 (R=H, A L=CH₂CH₂CH₂)-H y 8 (X=I)
 FS-71: R f 11-L 61 (下記H c, A L=CH₂CH₂C
 H₅)-H y 6 (Mは解離)
 【0061】
 【化16】

FS-71のH c

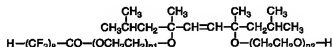


【0062】FS-72: R f 1-L 62(R=C₃H₇, A L¹=CH₂C*
 (FS-86~88)



【0065】FS-86: n1+n2=12, FS-87: n1+n2=18, FS-88: n1+n2=24 ※ 【0066】

(FS-89~91)



【0067】FS-89: n1+n2=20, FS-90: n1+n2=18, FS-91: n1+n2=40 ※ 【0068】

24
 *H_c, A L¹=CH₂CH₂CH₂)-H y 6 (M=Na)
 FS-73: R f 12-L O-H y 5 (M=Na)
 FS-74: R f 13-L 63 (A R=o-フェニレン)-H y
 6 (M=K)
 FS-75: R f 13-L 63 (A R=m-フェニレン)-H y
 6 (M=K)
 FS-76: R f 13-L 63 (A R=p-フェニレン)-H y
 6 (M=K)
 FS-77: R f 6-L 64 (R=C₃H₇, A L=CH₂CH₂)-
 H y 5 (M=H)
 FS-78: R f 6-L 65 (A R=p-フェニレン, R=C₂
 H₅)-H y 1 (n=9)
 FS-79: R f 6-L 65 (A R=p-フェニレン, R=C₂
 H₅)-H y 1 (n=14)
 FS-80: R f 6-L 65 (A R=p-フェニレン, R=C₂
 H₅)-H y 1 (n=19)
 FS-81: R f 6-L 65 (A R=p-フェニレン, R=C₂
 H₅)-H y 1 (n=28)
 FS-82: R f 6-L 66 (A R=p-フェニレン)-H y
 1 (n=5)
 FS-83: R f 6-L 66 (A R=p-フェニレン)-H y
 1 (n=10)
 FS-84: R f 6-L 66 (A R=p-フェニレン)-H y
 1 (n=15)
 FS-85: R f 6-L 66 (A R=p-フェニレン)-H y
 1 (n=20)
 【0063】フッ素原子を含む疎水性基または親水性基
 を二以上有する含フッ素界面活性剤を用いてもよい。二
 以上の疎水性基または親水性基を有する含フッ素界面活
 性剤の例を以下に示す。
 【0064】
 【化17】

30

¹ は、単結合あるいは $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり；そして R^1 および R^2 は、それぞれフッ素置換炭化水素基である。アルキレン基およびアリーレン基はフッ素原子により置換されていてもよい。上記の組み合わせにより形成される二価の連結基の例を、以下に示す。

【0077】 $L1: -O-CO-$

$L2: -O-CO-$ アルキレン基 $-O-$

$L3: -O-CO-$ アルキレン基 $-CO-NH-$

$L4: -O-CO-$ アルキレン基 $-NH-SO-$ ；アリーレン基 $-O-$

$L5: -アリーレン基-NH-CO-$

$L6: -アリーレン基-CO-O-$

$L7: -アリーレン基-CO-NH-$

$L8: -アリーレン基-O-$

$L9: -O-CO-NH-$ アリーレン基 $-NH-CO-$

【0078】 フッ素置換炭化水素基の炭化水素基は、脂肪族基、芳香族基またはそれらの組み合わせである。脂肪族基は、環状、分岐状あるいは直鎖状のいずれでもよい。脂肪族基は、アルキル基（シクロアルキル基であってもよい）またはアルケニル基（シクロアルケニル基であってもよい）であることが好ましい。脂肪族基は、フッ素原子以外にも、他のハロゲン原子のような強い親水性を示さない置換基を有していてもよい。炭化水素基の炭素原子数は、1乃至100であることが好ましく、2乃至60であることがさらに好ましく、3乃至40であることが最も好ましい。炭化水素基の水素原子がフッ素原子で置換されている割合は、50乃至100モル%であることが好ましく、70乃至100モル%であることがさらに好ましく、80乃至100モル%であることがさらに好ましく、90乃至100モル%であることが最も好ましい。

【0079】 炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する変性ポリビニルアルコールも垂直配向膜に好ましく用いることができる。炭化水素基は、脂肪族基、芳香族基またはそれらの組み合わせである。脂肪族基は、環状、分岐状あるいは直鎖状のいずれでもよい。脂肪族基は、アルキル基（シクロアルキル基であってもよい）またはアルケニル基（シクロアルケニル基であってもよい）であることが好ましい。炭化水素基は、ハロゲン原子のような強い親水性を示さない置換基を有していてもよい。炭化水素基の炭素原子数は、10乃至100であることが好ましく、10乃至60であることがさらに好ましく、10乃至40であることが最も好ましい。炭化水素基を有する変性ポリビニルアルコールは、炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する繰り返し単位を2乃至80モル%の範囲で含むことが好ましく、3乃至70モル%含むことがさらに好ましい。好ましい炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する変性ポリビニルアルコール

を、下記式 (PV) で表す。

(PV)

$-(VA1)x-(HyC)y-(VAc)z-$ 式中、VA1は、ビニルアルコール繰り返し単位であり；HyCは、炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する繰り返し単位であり；VAcは酢酸ビニル繰り返し単位であり；xは、20乃至95モル%（好ましくは25乃至90モル%）であり；yは、2乃至80モル%（好ましくは3乃至70モル%）であり；そして、zは0乃至30モル%（好ましくは2乃至20モル%）である。好ましい炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する繰り返し単位 (HyC) を、下記式 (HyC-I) および (HyC-II) で表す。

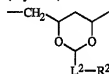
【0080】

【化22】

(HyC-I)



(HyC-II)



【0081】 式中、 L^1 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり； L^2 は、単結合あるいは $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり；そして R^1 および R^2 は、それぞれ炭素原子数が10以上の炭化水素基である。上記の組み合わせにより形成される二価の連結基の例は、前記式 (FRU-I) および (FRU-II) で示した例と同様である。

【0082】 垂直配向膜に用いるポリマーの重合度は、200乃至5000であることが好ましく、300乃至3000であることが好ましい。ポリマーの分子量は、9000乃至200000であることが好ましく、13000乃至130000であることがさらに好ましい。二種類以上のポリマーを併用してもよい。垂直配向膜の形成において、ラビング処理を実施することが好ましい。ラビング処理は、上記のポリマーを含む膜の表面を、紙や布で一定方向に、数回することにより実施する。ラビング処理の方向は、図3に示すように、液晶セルの配向膜のラビング方向と逆平行であることが好ましい。なお、垂直配向膜を用いて配向膜近傍のディスプレイ液晶性分子を垂直に配向させてから、その配向状態のままディスプレイ液晶性分子を固定して光学的異方性層を形成し、光学的異方性層のみをポリマーフィルム上に転写してもよい。配向状態で固定されたディスプレイ液晶性分子は、配向膜がなくなっても配向状態を維持することができる。そのため、光学的異方性素子では、垂直配向膜は（製造において必須ではあるが）必須

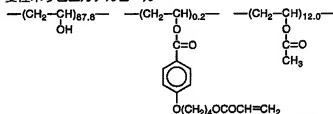
の要素ではない。

【0083】

【実施例】【実施例1】

(スプレイ配向液晶セルの作製)ITO透明電極が設けられたガラス基板の上に、垂直配向膜(RN783、日産化学(株)製)を設け、ラビング処理を行った。10 μmのスパーサーを介して、二枚の基板を配向膜が向かい合うように重ねた。配向膜のラビング方向が平行になるように、基板の向きを調整した。基板の間隙に、負の誘電率異方性を有する棒状ネマチック液晶性分子(MJ 95785、メルク社製)を真空注入法により注入し、液晶層を形成した。配向膜近傍の棒状液晶性分子の傾斜*

変性ポリビニルアルコール



【0086】配向膜の上に、以下の組成の塗布液を#12のワイヤーバーコーターを用いて塗布し、金属の枠に貼り付けて120℃の恒温槽中で3分間加熱して、ディ※

*角は、80°であった。液晶性分子のΔnは0.0813であり、液晶層のΔndの値は、813nmであった。

【0084】(光学的異方性素子の作製)厚さ100 μmのトリアセチルセルロースフィルム(フジタック、富士写真フイルム(株)製)に、厚さ0.1 μmのゼラチン層を設けた。下記の変性ポリビニルアルコールの溶液をゼラチン層の上に塗布し、80℃の温風で乾燥した後、ラビング処理を行い、配向膜を形成した。

【0085】

【化23】

※スコティック液晶性化合物を配向させた。

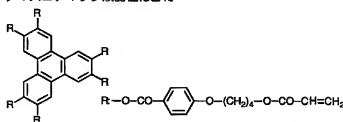
【0087】

光学的異方性層塗布液

下記のディスコティック液晶性化合物	1.9 g
エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)	0.2 g
アセチル化度2.0%、ブチリル化度52.0%のセルロースアセテートブレート(CAB-551-0.2、イーストマンケミカル社製)	0.04 g
光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)	0.06 g
増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)	0.02 g
メチルエチルケトン	3.43 g

【0088】

ディスコティック液晶性化合物 ★ ★ 【化24】



【0089】塗布層を120℃に加熱した状態で、120 W/cmの高圧水銀灯を用いて1分間紫外線を照射し、ディスコティック液晶性化合物の末端ビニル基を重合させ、配向状態を固定した。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学的異方性層を形成し、光学的

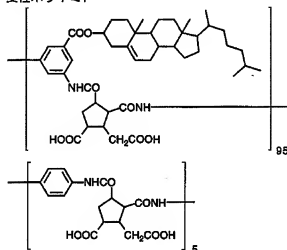
異方性素子を作製した。光学的異方性層の厚さは、4.0 μmであった。光学的異方性素子のレターデーションをエリブソメーター(AEP-100、島津製作所(株)製)で測定したところ、光学軸の平均傾斜角は60°であり、Rthレターデーション値は340 nmであ

った。

【0090】〈偏光素子の作製〉延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて、偏光膜を作製した。偏光膜の両側に、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、厚さ100 μ mのトリアセチルセルロースフィルム（フジタック、富士写真フイルム（株）製）を二枚貼り合わせて、偏光素子を作製した。

【0091】〈液晶表示装置の作成〉スプレィ配向液晶セルの両側に、光学的異方性素子を二枚、トリアセチルセルロースフィルムがセル基板に対面するように貼り付けた。液晶セルのラビング方向と、光学的異方性層の外側に、偏光素子を二枚貼り付けて、液晶表示装置を作成した。偏光素子の偏光軸の方向は互いに直交し、偏光軸と液晶セルのラビング方向とは45°の角度*

変性ポリイミド



【0094】配向膜の上に、以下の組成の塗布液を#8のパークーターを用いて塗布し、速度10m/s、温度130℃の風を支持体表面と平行、かつラビング方向と※

*になるように配置した。液晶表示装置の液晶セルに、1kHzの矩形波電圧を印加し、白表示2V、黒表示6Vのノーマリーホワイトモードとした。白表示と黒表示との透過率の比をコントラスト比として、上下左右でコントラスト比10が得られる視野角を測定した。結果を第1表に示す。

【0092】【実施例2】

（光学的異方性素子の作製）厚さ100 μ mのトリアセチルセルロースフィルム（フジタック、富士写真フイルム（株）製）の上に、下記の変性ポリイミドのN-メチル-2-ピロリドン溶液を塗布し、80℃で5分間乾燥し、さらに180℃で60分間加熱した後、ラビング処理を行い、配向膜を形成した。

【0093】

【化25】

※も平行に当てながら、10分間加熱して、ディスコティック液晶性化合物を配向させた。

【0095】

光学的異方性層塗布液

実施例1で用いたディスコティック液晶性化合物	91重量部
アセチル化度2.0%、ブチリ化度52.0%のセルロースアセテートブレート（CAB-551-0.2、イーストマンケミカル社製）	0.5重量部
エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート（V#360、大阪有機化学（株）製）	9重量部
光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）	3重量部
増感剤（カヤキュア-D E T X、日本化薬（株）製）	1重量部
メチルエチルケトン	120重量部

【0096】塗布層を130℃に加熱した状態で、高圧水銀灯を用いて600mJ/cm²の紫外線を照射し、ディスコティック液晶性化合物の末端ビニル基を重合させ、配向状態を固定した。その後、室温まで放冷した。

このようにして、光学的異方性層を形成し、光学的異方性素子を作製した。光学的異方性層中のディスコティック液晶性分子の配向状態を調べたところ、ディスコティック液晶性分子の円盤面とポリマーフィルムの平面との

平均傾斜角が 70° であって、ディスコティック液晶性分子とポリマーフィルム表面との距離が大きくなると、ディスコティック液晶性分子の円盤面とポリマーフィルムの平面との傾斜角が小さくなるように配向（逆ハイブリッド配向）していた。光学的異性素子の $\Delta n d$ を測定したところ、 400nm であった。

【0097】（液晶表示装置の作成）実施例1で作製したスプレィ配向液晶セルの両側に、光学的異性素子を二枚、光学的異性層がセル基板に対面するように貼り付けた。液晶セルのラビング方向と光学的異性層のラビング方向とは、逆平行になるように配置した。光学的異性素子の外側に、実施例1で作製した偏光素子を二枚貼り付けて、液晶表示装置を作成した。偏光素子の偏光軸の方向は互いに直交し、偏光軸と液晶セルのラビング方向とは 45° の角度になるように配置した。液晶表示装置の液晶セルに、 1kHz の矩形波電圧を印加し、白表示2V、黒表示6Vのノーマリーホワイトモードとした。白表示と黒表示との透過率の比をコントラスト比として、上下左右でコントラスト比10が得られる視野角を測定した。結果を第1表に示す。

【0098】【実施例3】

（光学的異性素子の作製）厚さ $60\mu\text{m}$ のポリスチレンフィルムを光学的異性ポリマーフィルムとして用いた。ポリスチレンフィルムは、光学的に負の一軸性を示し、光学軸がフィルム面に対して平行であった。また、フィルムのReレータージョンは、 200nm であった。実施例2と同様に、ポリスチレンフィルムの上に配向膜を形成した。配向膜のラビング方向と、ポリスチレンフィルムの光学軸の向きは平行である。配向膜の上に、実施例2で用いた組成の塗布液を $\#4$ のバーコーターを用いて塗布し、速度 10m/s 、温度 130°C の風を支持体表面と平行、かつラビング方向とも平行に当てながら、10分間加熱して、ディスコティック液晶性化合物を配向させた。塗布層を 130°C に加熱した状態で、高圧水銀灯を用いて $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、ディスコティック液晶性化合物の末端ビニル基を重合させ、配向状態を固定した。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学的異性層を形成し、光学的異性素子を作製した。光学的異性層中のディスコティック液晶性分子の配向状態を調べたところ、ディスコティック液晶性分子の円盤面とポリマーフィルムの平面との平均傾斜角が 50° であって、ディスコティック液晶性分子とポリマーフィルム表面との距離が大きくなると、ディスコティック液晶性分子の円盤面とポリマーフィルムの平面との傾斜角が小さくなるように配向（逆ハイブリッド配向）していた。光学的異性素子の $\Delta n d$ を測定したところ、 200nm であった。

【0099】（液晶表示装置の作成）実施例1で作製したスプレィ配向液晶セルの両側に、光学的異性素子を二枚、光学的異性層がセル基板に対面するように貼り

付けた。液晶セルのラビング方向と光学的異性層のラビング方向とは、逆平行になるように配置した。光学的異性素子の外側に、実施例1で作製した偏光素子を二枚貼り付けて、液晶表示装置を作成した。偏光素子の偏光軸の方向は互いに直交し、偏光軸と液晶セルのラビング方向とは 45° の角度になるように配置した。液晶表示装置の液晶セルに、 1kHz の矩形波電圧を印加し、白表示2V、黒表示6Vのノーマリーホワイトモードとした。白表示と黒表示との透過率の比をコントラスト比として、上下左右でコントラスト比10が得られる視野角を測定した。結果を第1表に示す。

【0100】【実施例4】

（光学的異性素子の作製）厚さ $60\mu\text{m}$ のポリカーボネートフィルムを一軸延伸した後、フィルムの厚み方向に延伸して光学的異性素子を作製した。光学的異性素子のReレータージョンは、 100nm であった。また、下記式で定義されるNzファクターは、0.5であった。

$$Nz = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$$

式中、 n_x および n_y は、面内の主屈折率であり（ $n_x > n_y$ ）； n_z は、厚さ方向の屈折率であり；そして、 d は、厚さである。

【0101】（液晶表示装置の作成）実施例1で作製したスプレィ配向液晶セルの両側に、実施例3で作製した光学的異性素子を二枚、光学的異性層がセル基板に対面するように貼り付けた。液晶セルのラビング方向と光学的異性層のラビング方向とは、逆平行になるように配置した。実施例3で作製した光学的異性素子の一方の外側に、以上のように作製した光学的異性素子を一枚貼り付けた。液晶セルのラビング方向と光学的異性素子の n_x の方向との角度が 45° になるように配置した。光学的異性素子の外側に、実施例1で作製した偏光素子を二枚貼り付けて、液晶表示装置を作成した。偏光素子の偏光軸の方向は互いに直交し、偏光軸と液晶セルのラビング方向とは 45° の角度になるように配置した。液晶表示装置の液晶セルに、 1kHz の矩形波電圧を印加し、白表示2V、黒表示6Vのノーマリーホワイトモードとした。白表示と黒表示との透過率の比をコントラスト比として、上下左右でコントラスト比10が得られる視野角を測定した。結果を第1表に示す。

【0102】【実施例5】

（光学的異性素子の作製）厚さ $100\mu\text{m}$ のポリスチレンフィルムを光学的異性ポリマーフィルムとして用いた。ポリスチレンフィルムは、光学的に負の一軸性を示し、光学軸がフィルム面に対して平行であった。また、波長 550nm の光で測定したフィルムのReレータージョンは、 200nm であった。実施例2と同様に、ポリスチレンフィルムの上に配向膜を形成した。配向膜のラビング方向と、ポリスチレンフィルムの光学軸の向きは平行である。配向膜の上に、実施例2で用いた

組成の塗布液を#3のパーコートを用いて塗布し、速度10m/s、温度130℃の風を支持体表面と平行、かつラビング方向とも平行に当てながら、10分間加熱して、ディスコティック液晶性化合物を配向させた。塗布層を130℃に加熱した状態で、高圧水銀灯を用いて600mJ/cm²の紫外線を照射し、ディスコティック液晶性化合物の末端ビニル基を重合させ、配向状態を固定した。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学的異方性層を形成し、光学的異方性素子を作製した。光学的異方性層中のディスコティック液晶性分子の配向状態を調べたところ、ディスコティック液晶性分子の円盤面とポリマーフィルムの平面との平均傾斜角が50°であって、ディスコティック液晶性分子とポリマーフィルム表面との距離が大きくなると、ディスコティック液晶性分子の円盤面とポリマーフィルムの平面との傾斜角が小さくなるように配向（逆ハイブリッド配向）していた。光学的異方性素子のΔndを測定したところ、160nmであった。

【0103】（楕円偏光板の作製）延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて、偏光膜を作製した。偏光膜の一方の側に、ポリビニルアルコール系*

* 接着剤を用いて、上記の光学的異方性素子を、光学的異方性層が外側となるように貼り合わせた。偏光膜の偏光軸と、光学的異方性素子のラビング方向との角度は、45°になるように配置した。偏光膜の他方の側に、厚さ100μmのトリアセチルセルロースフィルム（フジタック、富士写真フィルム（株）製）を貼り合わせて、楕円偏光板を作製した。

【0104】（液晶表示装置の作成）実施例1で作製したスプレィ配向液晶セルの両側に、アクリル系接着剤を用いて、上記の楕円偏光板を、光学的異方性層が液晶セルと対面するように貼り付けて、液晶表示装置を作成した。液晶セルのラビング方向と光学的異方性層のラビング方向とは、逆平行になるように配置した。液晶表示装置の液晶セルに、1kHzの矩形波電圧を印加し、白表示2V、黒表示6Vのノーマリーホワイトモードとした。白表示と黒表示との透過率の比をコントラスト比として、上下左右でコントラスト比10が得られる視野角を測定した。結果を第1表に示す。

【0105】

【表1】

第1表

試料 番号	視野角			
	上	下	左	右
実施例1	70°	71°	76°	76°
実施例2	72°	73°	76°	76°
実施例3	75°	76°	80°	80°
実施例4	81°	82°	80°	80°
実施例5	70°	70°	75°	75°

【図面の簡単な説明】

【図1】スプレィ配向液晶セル内の液晶性化合物の配向を模式的に示す断面図である。

【図2】スプレィ配向液晶セルを用いた液晶表示装置の模式図である。

【図3】光学的異方性素子によるスプレィ配向液晶セルの光学補償を示す概念図である。

【符号の説明】

1 液晶層

1a~1h 棒状液晶性分子

2a 下配向膜

2b 上配向膜

3a 下透明電極

3b 上透明電極

4a 下基板

4b 上基板

10 スプレィ配向液晶セル

11a 下偏光素子

11b 上偏光素子

12a、12b 光学的異方性素子

13 ポリマーフィルム

BL バックライト

PAa 下偏光素子の偏光軸の向き

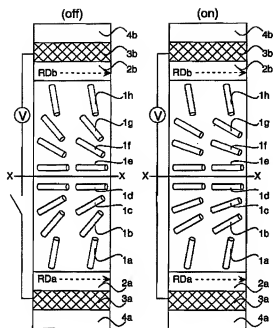
PAb 上偏光素子の偏光軸の向き

RDa、RDb 液晶セルの配向膜のラビング方向

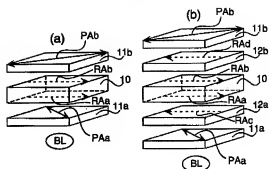
RdC、RdD 光学的異方性素子のラビング方向

X-X 二枚の配向膜の中間（対称面）

【図1】



【図2】



【図3】

